

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-110218  
(43)Date of publication of application : 30.04.1993

(51)Int.CI. H05K 1/03  
B32B 15/08  
C08G 73/10

(21)Application number : 03-291923 (71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>

(22)Date of filing : 14.10.1991 (72)Inventor : SASAKI SHIGEKUNI  
YAMAMOTO FUMIO  
SUGITA ETSUJI

## (54) RENEWABLE LAMINATED BOARD AND PRINTED BOARD USING IT

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a laminated board and printed wiring board which have resistance to soldering heat and can be used again.

CONSTITUTION: This renewable laminated board consists of an electric insulating layer and a conductive layer and uses the synthetic resin which can dissolves in solvent at 260° C or above of glass transition temperature as a synthetic resin content for the electric insulating layer. This laminated board is used for a printed board. For examples of synthetic resin, polyimide and fluorine polyimide which uses 2, 2'-bis(trifluoromethyl)-4, 4'-diamino biphenyl especially as diamine content can be listed. Therefore, it can be used again and effective to environment protection and resources conservation.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.01.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-110218

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 05 K 1/03

B 32 B 15/08

C 08 G 73/10

識別記号

D 7011-4E

J 7148-4F

NTF

序内整理番号

9285-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5(全 3 頁)

(21)出願番号

特願平3-291923

(22)出願日

平成3年(1991)10月14日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 佐々木 重邦

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 山本 二三男

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 杉田 悅治

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中本 宏 (外2名)

(54)【発明の名称】 リサイクル可能な積層板及びそれを用いたプリント配線板

(57)【要約】

【目的】 はんだ耐熱性を有し、かつリサイクル可能な積層板、プリント配線板を提供する。

【構成】 電気絶縁層と導電層からなる積層板において電気絶縁層の合成樹脂成分としてガラス転移温度が260°C以上で、溶媒に可溶な合成樹脂を用いるリサイクル可能な積層板。及び当該積層板を用いるプリント配線板。合成樹脂の例としては、ポリイミド、フッ素化ポリイミド、特にジアミン成分として、2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)-4, 4' -ジアミノビフェニルを用いたポリイミドが挙げられる。

【効果】 リサイクルが可能であり、環境保護及び省資源に有用なものである。

## 【特許請求の範囲】

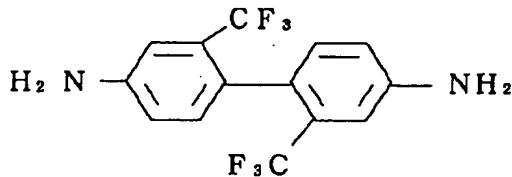
【請求項1】 電気絶縁層と導電層からなる積層板において、電気絶縁層の合成樹脂成分としてガラス転移温度が260°C以上で、溶媒に可溶な合成樹脂を用いることを特徴とするリサイクル可能な積層板。

【請求項2】 合成樹脂として、ガラス転移温度が260°C以上で、溶媒に可溶なポリイミドを用いる請求項1に記載のリサイクル可能な積層板。

【請求項3】 合成樹脂として、ガラス転移温度が260°C以上で、溶媒に可溶なフッ素化ポリイミドを用いる請求項1に記載のリサイクル可能な積層板。

【請求項4】 合成樹脂として、下記の構造式(化1)：

【化1】



で表されるフッ素化ジアミンを合成原料の一つとし、かつ溶媒可溶であるポリイミド、ポリイミド共重合体、ポリイミド混合物を用いる請求項1に記載のリサイクル可能な積層板。

【請求項5】 請求項1に記載のリサイクル可能な積層板を用いることを特徴とするプリント配線板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性に優れかつリサイクル可能な積層板及びプリント配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】 プリント配線板としては、配線構造から片面板、両面板、多層板の3種類があり、主に銅張り積層板から製造されている。銅張り積層板には、紙基材フェノール樹脂銅張り積層板、紙基材エポキシ樹脂銅張り積層板、ガラス基材エポキシ樹脂銅張り積層板、ポリイミド銅張り積層板などがある。また最近では高周波用の低誘電率積層板としてフッ素系樹脂を用いた積層板も製造されている。従来の積層板及びプリント配線板に使用する合成樹脂を選定する基準としては耐熱性、寸法安定性、低誘電率性、低価格などであったが、これからは、別の観点からの基準が重要になってくるものと思われる。それは地球環境又は地球資源の観点からの基準でリサイクル性である。この基準からみた場合これまで用いられているフェノール樹脂、エポキシ樹脂、熱硬化型ポリイミド、フッ素系樹脂は、いずれも溶媒に不溶であり、また熱にも溶融せず、リサイクル化は困難である。更に廃棄物処理も難しく、今後問題になってくるものと予想される。またポリエーテルイミドなどの熱可塑性ポリイミドは熱に溶融し、溶媒に溶けるという性質を持つ

ていてリサイクル可能であるが、ガラス転移温度が260°C未満であり、耐熱性に問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はかかる実情にかんがみ、はんだ耐熱性を有し、かつリサイクル可能な積層板、プリント配線板を提供すること目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は、電気絶縁層と導電層からなる積層板において電気絶縁層の合成樹脂成分としてガラス転移温度が260°C以上で、溶媒に可溶な合成樹脂を用いることを特徴とする。そして、本発明の第2の発明は、電気絶縁層と導電層からなる積層板から製造されるプリント配線板において電気絶縁層の合成樹脂成分としてガラス転移温度が260°C以上で溶媒に可溶な合成樹脂を用いた積層板をもちいることを特徴とする。

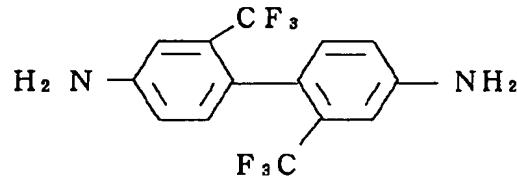
【0005】 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、本発明を完成するに至った。

【0006】 本発明で用いられる導電層としては銅、アルミニウム、ニッケル、銀、金、鉄等の板又は箔が挙げられるが、好ましくは銅箔である。

【0007】 また本発明で用いられる合成樹脂は、ガラス転移温度が260°C以上あり、溶媒に可溶でリサイクル性があるものならすべて使用できる。例えばある種のポリエステルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、フッ素化ポリイミドなどである。特に好ましいのは、下記の構造式(化1)で示されるフッ素化ジアミンを合成原料としたフッ素化ポリイミド、フッ素化ポリイミド共重合体、フッ素化ポリイミド混合物である。

【0008】

【化1】



【0009】 これらのフッ素化ポリイミド等の前駆体であるポリアミド酸の製造方法は、通常のポリアミド酸の製造条件と同じでよく、上記のフッ素化ジアミンとテトラカルボン酸成分を一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N,N-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。本発明においてはジアミンまたはテトラカルボン酸成分共単一化合物で用いるばかりでなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸成分を混合して用いる場合がある。その場合は、複数又は単一のジアミンのモル数の合計と複数又は単一のテトラカルボン酸成分のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。またポリアミド酸溶液からポリイミド溶液を製造するためにはポ

リアミド酸溶液を150~200°Cで加熱すればよい。  
【0010】本発明における電気絶縁層としては、基材に合成樹脂を含浸させたプリプレグを用いてもよく、又は合成樹脂単体、又は合成樹脂に充てん材等を添加したもの用いてもよい。

【0011】基材としては、一般に積層材料に使用されているものがほとんど使用できる。例えば、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等を成分とするEガラス、Sガラス、Dガラス及び石英を使用したQガラス等の各種ガラスクロス及びシート等が使用できる。また充てん材としては、アルミナ、シリカ、ベリリア、窒化ホウ素等の粉末を使用することができる。

【0012】合成樹脂がプリプレグの場合は、例えば金属板の片側又は両側にプリプレグを必要に枚数だけ重ね、更にその外側に銅箔を重ね、加熱・加圧することにより、積層板が得られる。更にこの積層板を通常の配線板製造工程により、プリント配線板を製造することができる。

#### 【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0014】実施例1

三角フラスコに2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物4. 442 gと前記式(化1)で表される2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル3. 202 g及びN-メチル-2-ピロリドン40 gを入れた。これを室温、乾燥窒素気流中で48時間かくはんした後、180°Cで3時間加熱かくはんし、イミド化を行った。このポリイミド溶液を水の中へ少しずつ滴下したところ、白色固体が析出した。これをろ過後乾燥し、ポリイミド固体を得た。このポリイミド固体を酢酸エチルに溶解し、ポリイミド溶液を得た。補強材のガラスクロスに含浸させ、150°Cで30分間乾燥させ、プリプレグを得た。このプリプレグ10枚の上下に銅箔を重ねてプレス成形(圧力: 40kgf/cm<sup>2</sup>、温度: 350°C、時間: 2時間)により銅張り積層板を得た。この銅張り積層板を300°Cのオーブンの中に1日間放置し、観察を行った結果異常は全く認められなかった。また使用したポリイミドの熱的特性を測定したところ、このポリイミドのガラス転移温度は335°Cであった。次にこの銅張り積層板を、N-メチル-2-ピロリドン中に浸

漬し、100°Cで3時間加熱したところ、ポリイミドは溶解し、ガラスクロス、銅箔が分離できた。更にポリイミドのN-メチル-2-ピロリドン溶液を、水の中に滴下し、ポリイミド固体を回収することができた。回収したポリイミド固体を用いて再度同様の方法により銅張り積層板を作製することができた。

#### 【0015】実施例2

実施例1で2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン4. 442 gの代りに2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン3. 998 gと無水ピロメリット酸二無水物0. 218 gを加え、同様の操作を行い銅張り積層板が得られた。この銅張り積層板を300°Cのオーブンの中に1日間放置し、観察を行った結果異常は全く認められなかった。また使用したポリイミドの熱的特性を測定したところ、このポリイミドのガラス転移温度は343°Cであった。次にこの銅張り積層板を、N-メチル-2-ピロリドン中に浸漬し、100°Cで3時間加熱したところ、ポリイミドは溶解し、ガラスクロス、銅箔が分離できた。更にポリイミドのN-メチル-2-ピロリドン溶液を、水の中に滴下し、ポリイミド固体を回収することができた。回収したポリイミド固体を用いて再度同様の方法により銅張り積層板を作製することができた。

#### 【0016】実施例3

実施例1で作製した積層板を使用し、一般に用いられているサブトラクト法でプリント配線板を作製した。まず銅張り積層板に印刷合せ用穴明けを行った。次に表面にエッティングレジストを印刷した後裏面にエッティングレジストを印刷した。次にエッティングを行った後エッティングレジストをはく離して回路を形成した。このようにして非スルーホール両面プリント配線板を作製した。作製したプリント配線板をN-メチル-2-ピロリドン中に浸漬し、100°Cで3時間加熱したところ、ポリイミドは溶解し、ガラスクロス、銅箔が分離できた。更にポリイミドのN-メチル-2-ピロリドン溶液を、水の中に滴下し、ポリイミド固体を回収することができた。

#### 【0017】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による積層板、プリント配線板は、はんだ耐熱性を有しかつリサイクルが可能であり、環境保護及び省資源に有用なものである。